

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-295930

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/097

(21)Application number : 10-095103

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.04.1998

(72)Inventor : KAWAMOTO KEIJI
ONO MANABU
HASHIMOTO AKIRA
HANDA TOMOHITO
AYAKI YASUKAZU

(54) DRY TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry toner having small environmental dependence of electrification property and electrophotographic characteristics such as transfer efficiency and fixing property.

SOLUTION: The dry toner consists of toner particles containing carbon black having the following properties. When the carbon black is subjected to solid-liquid extraction by refluxing with toluene for 10 hours, the obt'd. toluene-soluble content is ≤ 200 ppm of the whole weight of the carbon black. In the $^1\text{H-NMR}$ signals of the toluene-soluble content of the carbon black measured in CDCl_3 , the total area of signals detected in the range over 6.5 ppm (δ) is $\leq 2\%$ of the total area of signals detected in the range from 0.2 to 10 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.09.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-21242

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.10.2004

[Date of extinction of right]

(9) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開平11-295930
(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(6i) Int.Cl.⁹ 識別記号
G 0 3 G 9/09 F I
9/097 G 0 3 G 9/08 3 6 1
3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 20 頁)

(2i) 出願番号	特願平10-95103	(7i) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月8日	(72) 発明者	河本 恵司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	橋本 昭 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 敏介 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナーおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 転写効率、定着性に代表される電子写真特性や帯電性の環境依存性の小さな乾式トナーを提供するものである。

【解決手段】 カーボンブラックを含有しているトナー粒子を有する乾式トナーにおいて、

①前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の200ppm以下であり、
②前記カーボンブラックのトルエン可溶分をCDC13中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppm(δ)の範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm(δ)以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下であることを特徴とする乾式トナーに関する。

1 (2)

【特許請求の範囲】

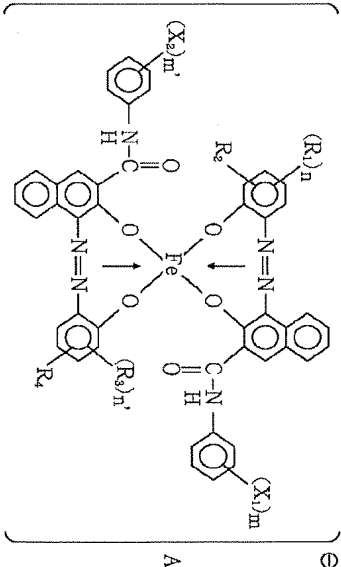
【請求項1】 カーボンブラックを含有しているトナー粒子を有する乾式トナーにおいて、

①前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の200ppm以下であり、
②前記カーボンブラックのトルエン可溶分をCDC13中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppm(δ)の範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm(δ)以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の10ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項3】 前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の0.01ppm以下

一般式 [I] :



【式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なってもよく、mおよびn'は1〜3の整数を表わし、R₁およびR₂は水素原子、C₁〜C₁₈のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メニル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C₁〜C₁₈のアルコキシ、アセチルアミノ、

ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、R₁とR₂は同じであっても異なってもよく、nおよびn'は1〜3の整数を表わし、R₃およびR₄は水素原子またはニトロ基を表わし、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。】
【化2】

*下であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項4】 該トナーをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の100ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

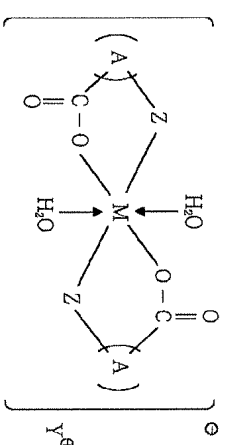
【請求項5】 該トナーをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の50ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。





【請求項6】 前記カーボンブラックの比着色力が50から150であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナー中に、下記式に示される荷電制御剤を少なくとも一つ以上含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の乾式トナー。

【化1】

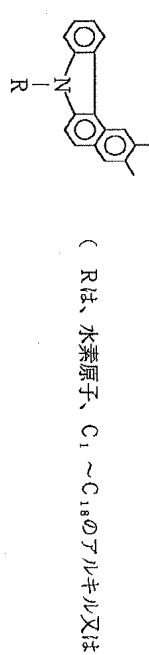
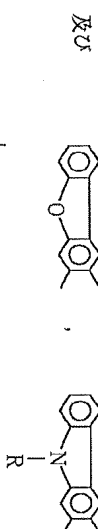
(3)



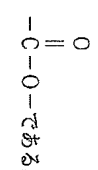
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどが挙げられる。Aは、 (アルキル基等の置換基を有していてもよい)、 ,  ,  ,



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)



アルケニル基) を表わす。Y[⊖] は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アミノニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは



【請求項8】 該トナー粒子の画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100~160であり、形状係数SF-2の値が100~140であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 該トナー粒子の画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100~140であり、形状係数SF-2の値が100~120であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項10】 外部より帯電部に電圧を印加し、静電像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電像担持体に静電荷像を形成する工程と；静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成

(4)

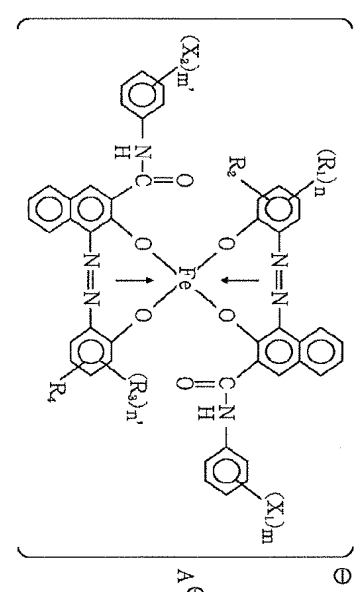
2%以下であり、少なくとも一つ以上の重合性単量体と含有する単量体組成物を重合せしめたものであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項11】 前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の10ppm以下であることを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の0.01ppm以下であることを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナーをトルエン還流下にて10時

一般式 [I] :



【式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なっているもよく、mおよびm'は1~3の整数を表わし、R₁およびR₃は水素原子、C₁~C₁₈のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、C₁~C₁₈のアルコキシ、アセチルアミノ、

する現像工程と；外部より転写部に電圧を印加し静電潜像担持体上のトナー像を転写体に転写する転写工程と；トナー画像を記録材上に加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であり、該トナーは、カーボンブラックを含有しているトナー粒子を有しており、該カーボンブラックが、①トルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分がカーボンブラック全重量の200ppm以下であり、②トルエン可溶分をCDCl₃中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppmの範囲に検出されるシグナルの総面積のうち6.5ppm(δ)以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が

*固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の100ppm未満であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナーをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の50ppm未満であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー中に含有される荷電制御剤が下記式に示される少なくとも一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【化3】

ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、R₁とR₃は同じであっても異なっているもよく、nおよびn'は1~3の整数を表わし、R₂およびR₄は水素原子またはニトロ基を表わし、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。】

【化4】

た。所定時間経過後、放冷し、60℃まで冷却したのちに操作を停止した。さらに6時間静置し、上澄みをデカントーションしたのちに、混入したカーボンブラックを遠心分離装置にて10000回転/分の条件で1時間かけて分離し、得られた液体を減圧ロータリーエバポレーターにて濃縮し、さらに、溶媒であるトルエンを高真空下に完全に留まり、残渣の重量を精秤した。また、残渣が少量の場合には同様の定量を複数回行い、サンプル量を確保した。

【0013】次に、トルエン可溶分中に含まれる成分について記述する。そのトルエン可溶分の¹H-NMR (核磁気共鳴) 測定装置により測定されるスペクトルにおいて、測定溶媒に起因するピークの面積を除いて、0.2～10ppmの範囲に抽出されるピークの総面積(S)、および6.5～10ppm (好ましくは7.5～10ppm) の範囲に抽出されるシグナルの総面積(S₁) の関係を特定することにより、トナーの静電特性をより向上させることができ、さらにはトナーの貯蔵安定性を向上させる。具体的には、S₁/S×100≤2である場合にトナーの静電特性ならびに貯蔵安定性が向上する。その理由としては、前述のトルエン還流下にて抽出される成分のうちトナーの静電特性ならびに貯蔵安定性を低下させる原因物質の主成分が芳香族化合物であり、これらの化合物のピークは¹H-NMRのスペクトルにおいて通常6.5ppm (δ) 以上の範囲で観測される。さらにそのほとんどが7.5ppm (δ) に抽出されることが挙げられる。本発明においては、前述の芳香族化合物が数種の化合物の混合物であり、かつ微量成分であること、さらには燃焼にて製造されるカーボンブラックの製法上、含まれる化合物のバラツキが大きいことにより、前述の芳香族化合物を特定した化合物名にて規定せず、¹H-NMRのスペクトルにおけるシグナルの範囲と強度にて規定している。

【0014】本発明において、¹H-NMRの測定方法は以下のとおりである。

【0015】(¹H-NMRの測定) 毛細試料管にサンプルを40μg秤量し、高分解能核磁気共鳴スペクトル測定装置 (日本電子製 FT NMR装置 JNM-EX400, ¹H測定周波数: 400MHz) にてCDC1₃溶液中で積算回数10万回にて測定した。

測定温度: 25℃
測定溶媒: CDC1₃ (重水素化クロロホルム)
内部標準: TMS (テトラメチルシラン)
【0016】一例として、前述した内容で規定される芳香族化合物として、芳香族化合物、複素環化合物などが挙げられる。

【0017】これらの化合物量が少なければ、電子写真特性ならびにトナーの貯蔵安定性は向上する。その理由については前述のとおりであるが、さらに科学的なメカニズムについて補足する。

【0018】芳香族化合物は複数のπ電子を有しており、それらが共役系を形成しているため、微妙な環境条件により発生した電荷を変動させてしまう。具体的に述べると、電荷は電子写真における画像形成プロセスにおいて根幹をなす役割を果たしており、それが微妙な環境条件により逆の電荷を持ったり、電位が変動してしまうと得られる画像が全く安定せず、根本的にプロセスが成立し得なくなる。そのため、前述のような現象の原因となる芳香族化合物量が少なければ必要不可欠である。

【0019】また芳香族化合物が共役系を形成していることに起因して、励起状態に達するために必要なエネルギーが脂肪族系の化合物と比較した場合に低く、紫外線や可視光により励起しやすい。これらの化合物が励起すると、系内の他の化合物から水素原子を引き抜いたり、そのもの自身が電子放出あるいは獲得してラジカルを発生する。このようにして発生したラジカルは、重合法においてトナー粒子を形成させる過程において重合を阻害することが多い。重合法においては、通常ラジカル重合法によりビニル化合物を重合して粒子を形成させており、この粒子形成過程における反応開始、連鎖成長段階にて種々のラジカルが存在している。芳香族化合物が励起して発生したラジカルは、粒子形成過程における各段階において系中に存在するラジカルを捕捉したり、安定ラジカルに変えたり、停止反応を引き起こしたりするなど、反応の進行を妨げる働きをする。その結果、粒子の分子量が低下したり、ゲル成分の分率が低下してしまい、最終的に、トナー化して電子写真プロセスに供すると、得られる画像に不具合が多くなってしまう。

【0020】さらに、このような現象は、共役系が発達すればするほど励起に要するエネルギーが低下する。そのことに起因して、不具合の発生頻度は増加する傾向にある。

【0021】一方、前述の芳香族化合物の存在が貯蔵安定性を低下させる理由としては、以下に述べるようなことが挙げられる。

【0022】このような化合物が存在すると、前述したように粒子の分子量低下や、ゲル分量の低下により、トナー表面の粘着性が増え、トナー同士が融着しやすくなるような環境となる。トナーがこうした状態で一定の期間さらされると、表面の融着が進行し不可逆的な凝集体を形成し、ひいてはプロックとなり、最終的にトナーとしての機能を発現することができなくなってしまう。こうした理由により、前述の芳香族化合物の存在は好ましくないことが普及される。

【0023】前述の理由から、静電前像現像用トナーに使用するカーボンブラックが以下の条件を満足するときには、安定して良好な画像濃度、ドット再現性を得られ、カブリ、白抜け、ゴーストのない電子写真画像が得られ、トナー自身の貯蔵安定性も良好なものとなる。

①静電前像現像用トナーに使用されるカーボンブラック

をトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が200ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは0.01ppm以下である。

②前記カーボンブラックのトルエン可溶分をCDC1₃中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppmの範囲に抽出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm (δ) 以上の範囲に抽出されるシグナルの総面積が2%以下である。

【0024】本発明のカーボンブラックは、窒素吸着比表面積が25～320m²/g、粒径が12～70μm、DBP吸油量が50～200cc/100gであるものが好ましく用いられ、特に、比着色力が50～150であるものが好ましく用いられる。

【0025】その理由としては、比着色力が50未満の場合には、凝集状態に相当する成分が多数存在することになり、トナーの帯電性が不均一となり画像カブリや環境安定性に問題が生じることが挙げられ、150を超え場合にはカーボンブラックの分散状態が適切になり、やはりトナーの帯電性に悪影響を及ぼすことが挙げられる。

【0026】窒素吸着比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 (湯浅アイオニクス社製) を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出し、その値を元に粒径を計算した。

【0027】比着色力は、JIS K 6221 (1982) A法 (vsIRB#3)、DBP吸油量は、JIS K 6221 (1982) に基づき測定した。

【0028】本発明に使用されるカーボンブラックは、前記のような要件を満たしていればよく、それ以外の特性については電子写真特性に悪影響を与えなければ特に限定されない。また、このようなカーボンブラックを2＊

*種以上用いることも電子写真特性に悪影響を与えなければ何ら差し支えない。

【0029】前記カーボンブラックを使用して重合法によりトナーを製造する場合には、重合を阻害する物質が生長ラジカルを捕捉したりするなどの悪影響を及ぼさない程度の量しか存在しないため、得られる樹脂分の分子量を設計通りに出ることなどについては前述したが、さらに、同様の理由から、重合の生長反応の初期に停止反応が極めて起こりにくくなり系中に残存する重合性単量体成分が通常のカーボンブラックを使用した際と比べて微量となる。本発明において、残存する重合性単量体成分の量は、重合の条件にもよるが、該トナー全重量の50～100ppm未満である。

【0030】本発明において、トナーの帯電性をコントロールする目的で使用される荷電制御剤としては、公知のものを使用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できるものが好ましい。その中でも、トナー粒子を直接重合法にて製造する場合には、重合阻害性がなく水系分散液への溶解性がないものが好ましい。そうした化合物の具体例として、ネガ型荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のような芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料系金属錯体；スルホン酸、またはカルボン酸基を側鎖にもつ高分子型化合物；ホウ素化合物；炭素化合物；ケイ素化合物；シリコンアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アモニウム塩；該四級アモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；タマジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。

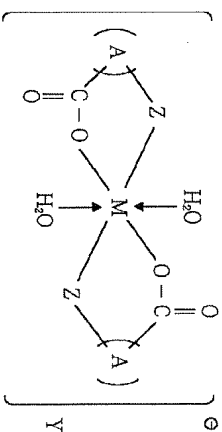
【0031】本発明においては、上記の荷電制御剤のうち下記一般式(1)、および/又は、一般式(11)に示される化合物がより好ましい。

【0032】
【0033】
【0034】
【0035】
【0036】
【0037】
【0038】
【0039】
【0040】
【0041】
【0042】
【0043】
【0044】
【0045】
【0046】
【0047】
【0048】
【0049】
【0050】
【0051】
【0052】
【0053】
【0054】
【0055】
【0056】
【0057】
【0058】
【0059】
【0060】
【0061】
【0062】
【0063】
【0064】
【0065】
【0066】
【0067】
【0068】
【0069】
【0070】
【0071】
【0072】
【0073】
【0074】
【0075】
【0076】
【0077】
【0078】
【0079】
【0080】
【0081】
【0082】
【0083】
【0084】
【0085】
【0086】
【0087】
【0088】
【0089】
【0090】
【0091】
【0092】
【0093】
【0094】
【0095】
【0096】
【0097】
【0098】
【0099】
【0100】
【0101】
【0102】
【0103】
【0104】
【0105】
【0106】
【0107】
【0108】
【0109】
【0110】
【0111】
【0112】
【0113】
【0114】
【0115】
【0116】
【0117】
【0118】
【0119】
【0120】
【0121】
【0122】
【0123】
【0124】
【0125】
【0126】
【0127】
【0128】
【0129】
【0130】
【0131】
【0132】
【0133】
【0134】
【0135】
【0136】
【0137】
【0138】
【0139】
【0140】
【0141】
【0142】
【0143】
【0144】
【0145】
【0146】
【0147】
【0148】
【0149】
【0150】
【0151】
【0152】
【0153】
【0154】
【0155】
【0156】
【0157】
【0158】
【0159】
【0160】
【0161】
【0162】
【0163】
【0164】
【0165】
【0166】
【0167】
【0168】
【0169】
【0170】
【0171】
【0172】
【0173】
【0174】
【0175】
【0176】
【0177】
【0178】
【0179】
【0180】
【0181】
【0182】
【0183】
【0184】
【0185】
【0186】
【0187】
【0188】
【0189】
【0190】
【0191】
【0192】
【0193】
【0194】
【0195】
【0196】
【0197】
【0198】
【0199】
【0200】
【0201】
【0202】
【0203】
【0204】
【0205】
【0206】
【0207】
【0208】
【0209】
【0210】
【0211】
【0212】
【0213】
【0214】
【0215】
【0216】
【0217】
【0218】
【0219】
【0220】
【0221】
【0222】
【0223】
【0224】
【0225】
【0226】
【0227】
【0228】
【0229】
【0230】
【0231】
【0232】
【0233】
【0234】
【0235】
【0236】
【0237】
【0238】
【0239】
【0240】
【0241】
【0242】
【0243】
【0244】
【0245】
【0246】
【0247】
【0248】
【0249】
【0250】
【0251】
【0252】
【0253】
【0254】
【0255】
【0256】
【0257】
【0258】
【0259】
【0260】
【0261】
【0262】
【0263】
【0264】
【0265】
【0266】
【0267】
【0268】
【0269】
【0270】
【0271】
【0272】
【0273】
【0274】
【0275】
【0276】
【0277】
【0278】
【0279】
【0280】
【0281】
【0282】
【0283】
【0284】
【0285】
【0286】
【0287】
【0288】
【0289】
【0290】
【0291】
【0292】
【0293】
【0294】
【0295】
【0296】
【0297】
【0298】
【0299】
【0300】
【0301】
【0302】
【0303】
【0304】
【0305】
【0306】
【0307】
【0308】
【0309】
【0310】
【0311】
【0312】
【0313】
【0314】
【0315】
【0316】
【0317】
【0318】
【0319】
【0320】
【0321】
【0322】
【0323】
【0324】
【0325】
【0326】
【0327】
【0328】
【0329】
【0330】
【0331】
【0332】
【0333】
【0334】
【0335】
【0336】
【0337】
【0338】
【0339】
【0340】
【0341】
【0342】
【0343】
【0344】
【0345】
【0346】
【0347】
【0348】
【0349】
【0350】
【0351】
【0352】
【0353】
【0354】
【0355】
【0356】
【0357】
【0358】
【0359】
【0360】
【0361】
【0362】
【0363】
【0364】
【0365】
【0366】
【0367】
【0368】
【0369】
【0370】
【0371】
【0372】
【0373】
【0374】
【0375】
【0376】
【0377】
【0378】
【0379】
【0380】
【0381】
【0382】
【0383】
【0384】
【0385】
【0386】
【0387】
【0388】
【0389】
【0390】
【0391】
【0392】
【0393】
【0394】
【0395】
【0396】
【0397】
【0398】
【0399】
【0400】
【0401】
【0402】
【0403】
【0404】
【0405】
【0406】
【0407】
【0408】
【0409】
【0410】
【0411】
【0412】
【0413】
【0414】
【0415】
【0416】
【0417】
【0418】
【0419】
【0420】
【0421】
【0422】
【0423】
【0424】
【0425】
【0426】
【0427】
【0428】
【0429】
【0430】
【0431】
【0432】
【0433】
【0434】
【0435】
【0436】
【0437】
【0438】
【0439】
【0440】
【0441】
【0442】
【0443】
【0444】
【0445】
【0446】
【0447】
【0448】
【0449】
【0450】
【0451】
【0452】
【0453】
【0454】
【0455】
【0456】
【0457】
【0458】
【0459】
【0460】
【0461】
【0462】
【0463】
【0464】
【0465】
【0466】
【0467】
【0468】
【0469】
【0470】
【0471】
【0472】
【0473】
【0474】
【0475】
【0476】
【0477】
【0478】
【0479】
【0480】
【0481】
【0482】
【0483】
【0484】
【0485】
【0486】
【0487】
【0488】
【0489】
【0490】
【0491】
【0492】
【0493】
【0494】
【0495】
【0496】
【0497】
【0498】
【0499】
【0500】
【0501】
【0502】
【0503】
【0504】
【0505】
【0506】
【0507】
【0508】
【0509】
【0510】
【0511】
【0512】
【0513】
【0514】
【0515】
【0516】
【0517】
【0518】
【0519】
【0520】
【0521】
【0522】
【0523】
【0524】
【0525】
【0526】
【0527】
【0528】
【0529】
【0530】
【0531】
【0532】
【0533】
【0534】
【0535】
【0536】
【0537】
【0538】
【0539】
【0540】
【0541】
【0542】
【0543】
【0544】
【0545】
【0546】
【0547】
【0548】
【0549】
【0550】
【0551】
【0552】
【0553】
【0554】
【0555】
【0556】
【0557】
【0558】
【0559】
【0560】
【0561】
【0562】
【0563】
【0564】
【0565】
【0566】
【0567】
【0568】
【0569】
【0570】
【0571】
【0572】
【0573】
【0574】
【0575】
【0576】
【0577】
【0578】
【0579】
【0580】
【0581】
【0582】
【0583】
【0584】
【0585】
【0586】
【0587】
【0588】
【0589】
【0590】
【0591】
【0592】
【0593】
【0594】
【0595】
【0596】
【0597】
【0598】
【0599】
【0600】
【0601】
【0602】
【0603】
【0604】
【0605】
【0606】
【0607】
【0608】
【0609】
【0610】
【0611】
【0612】
【0613】
【0614】
【0615】
【0616】
【0617】
【0618】
【0619】
【0620】
【0621】
【0622】
【0623】
【0624】
【0625】
【0626】
【0627】
【0628】
【0629】
【0630】
【0631】
【0632】
【0633】
【0634】
【0635】
【0636】
【0637】
【0638】
【0639】
【0640】
【0641】
【0642】
【0643】
【0644】
【0645】
【0646】
【0647】
【0648】
【0649】
【0650】
【0651】
【0652】
【0653】
【0654】
【0655】
【0656】
【0657】
【0658】
【0659】
【0660】
【0661】
【0662】
【0663】
【0664】
【0665】
【0666】
【0667】
【0668】
【0669】
【0670】
【0671】
【0672】
【0673】
【0674】
【0675】
【0676】
【0677】
【0678】
【0679】
【0680】
【0681】
【0682】
【0683】
【0684】
【0685】
【0686】
【0687】
【0688】
【0689】
【0690】
【0691】
【0692】
【0693】
【0694】
【0695】
【0696】
【0697】
【0698】
【0699】
【0700】
【0701】
【0702】
【0703】
【0704】
【0705】
【0706】
【0707】
【0708】
【0709】
【0710】
【0711】
【0712】
【0713】
【0714】
【0715】
【0716】
【0717】
【0718】
【0719】
【0720】
【0721】
【0722】
【0723】
【0724】
【0725】
【0726】
【0727】
【0728】
【0729】
【0730】
【0731】
【0732】
【0733】
【0734】
【0735】
【0736】
【0737】
【0738】
【0739】
【0740】
【0741】
【0742】
【0743】
【0744】
【0745】
【0746】
【0747】
【0748】
【0749】
【0750】
【0751】
【0752】
【0753】
【0754】
【0755】
【0756】
【0757】
【0758】
【0759】
【0760】
【0761】
【0762】
【0763】
【0764】
【0765】
【0766】
【0767】
【0768】
【0769】
【0770】
【0771】
【0772】
【0773】
【0774】
【0775】
【0776】
【0777】
【0778】
【0779】
【0780】
【0781】
【0782】
【0783】
【0784】
【0785】
【0786】
【0787】
【0788】
【0789】
【0790】
【0791】
【0792】
【0793】
【0794】
【0795】
【0796】
【0797】
【0798】
【0799】
【0800】
【0801】
【0802】
【0803】
【0804】
【0805】
【0806】
【0807】
【0808】
【0809】
【0810】
【0811】
【0812】
【0813】
【0814】
【0815】
【0816】
【0817】
【0818】
【0819】
【0820】
【0821】
【0822】
【0823】
【0824】
【0825】
【0826】
【0827】
【0828】
【0829】
【0830】
【0831】
【0832】
【0833】
【0834】
【0835】
【0836】
【0837】
【0838】
【0839】
【0840】
【0841】
【0842】
【0843】
【0844】
【0845】
【0846】
【0847】
【0848】
【0849】
【0850】
【0851】
【0852】
【0853】
【0854】
【0855】
【0856】
【0857】
【0858】
【0859】
【0860】
【0861】
【0862】
【0863】
【0864】
【0865】
【0866】
【0867】
【0868】
【0869】
【0870】
【0871】
【0872】
【0873】
【0874】
【0875】
【0876】
【0877】
【0878】
【0879】
【0880】
【0881】
【0882】
【0883】
【0884】
【0885】
【0886】
【0887】
【0888】
【0889】
【0890】
【0891】
【0892】
【0893】
【0894】
【0895】
【0896】
【0897】
【0898】
【0899】
【0900】
【0901】
【0902】
【0903】
【0904】
【0905】
【0906】
【0907】
【0908】
【0909】
【0910】
【0911】
【0912】
【0913】
【0914】
【0915】
【0916】
【0917】
【0918】
【0919】
【0920】
【0921】
【0922】
【0923】
【0924】
【0925】
【0926】
【0927】
【0928】
【0929】
【0930】
【0931】
【0932】
【0933】
【0934】
【0935】
【0936】
【0937】
【0938】
【0939】
【0940】
【0941】
【0942】
【0943】
【0944】
【0945】
【0946】
【0947】
【0948】
【0949】
【0950】
【0951】
【0952】
【0953】
【0954】
【0955】
【0956】
【0957】
【0958】
【0959】
【0960】
【0961】
【0962】
【0963】
【0964】
【0965】
【0966】
【0967】
【0968】
【0969】
【0970】
【0971】
【0972】
【0973】
【0974】
【0975】
【0976】
【0977】
【0978】
【0979】
【0980】
【0981】
【0982】
【0983】
【0984】
【0985】
【0986】
【0987】
【0988】
【0989】
【0990】
【0991】
【0992】
【0993】
【0994】
【0995】
【0996】
【0997】
【0998】
【0999】
【1000】
【1001】
【1002】
【1003】
【1004】
【1005】
【1006】
【1007】
【1008】
【1009】
【1010】
【1011】
【1012】
【1013】
【1014】
【1015】
【1016】
【1017】
【1018】
【1019】
【1020】
【1021】
【1022】
【1023】
【1024】

15

16

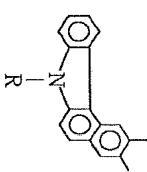
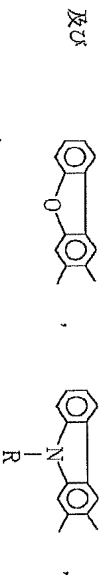
一般式 (II)



Chemical structures of benzene and toluene.

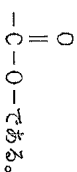


ロゼン原子、ニトロ基)



(Rは、水素原子、C₁ ~ C₁₈のアルキル又は

アルケニル基)を被わす。Y[⊕]は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アミノニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは-



【0034】前記荷電制御剤の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

【0035】

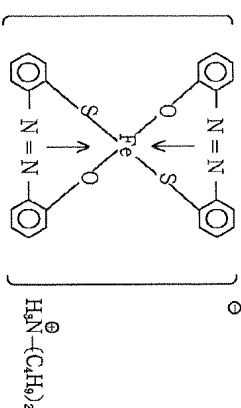
【化7】

錯体 [I] - 1

(10)

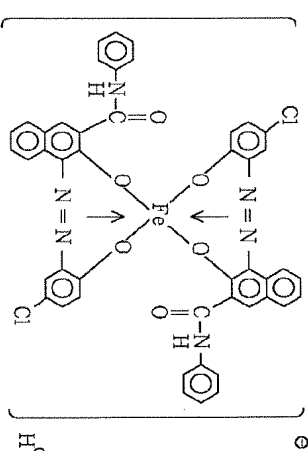
17

18



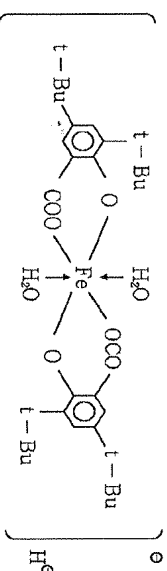
[0036]

錯体 [1] - 2



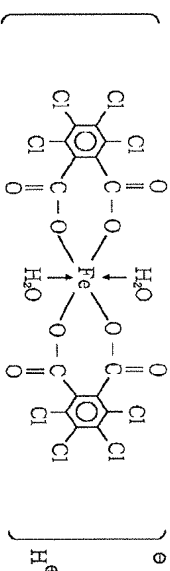
【0037】

錯体 [I] — I



[10038]

錯体 [I] - 2



【0039】このような荷電制御剤は、樹脂100重量部に対して0.5〜10重量部使用することが好ましい。その理由としては、0.5重量部未満だと各種の環境下においてトナーに対して十分な帯電性を与えることが出来ず、10重量部を超えるとトナーの帯電性が高すぎてコントロールできないため、例えば、転写効率が悪化して低下してしまうような不具合が発生したりすることが挙げられる。

【0040】これら前記制御剤は、単独で、あるいは2種以上を併用しても可ら差し支えない。

【0041】本発明のトナーは、前記のカーボンブラスチック、
【004】トナーが画像となるには、必要な電荷を帯び、潜像を顕像化し、次に被写体に移行し、最後に定

濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マダネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マダネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マダネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリメタリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用できる。これら分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0068】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0069】これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の所期作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン、硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0070】本発明で使用するトナーの製造方法として直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法が可能である。

【0071】重合性単量体中に、低軟化点物質質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するよう攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後ば分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以下、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留置しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・遠隔により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水3000～30000重量部を分散媒体として使用す

るのが好ましい。

【0072】また、本発明の乾式トナーにおいて、電子写真特性及び画像品質を向上させる目的で前記の原材料以外のものを添加しても何ら差し支えない。

【0073】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0074】本発明のトナーは、一成分現像にも二成分現像にも好適に用いることが出来る。ここでは、一成分現像における静電潜像担持体上に形成された静電像を現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0075】図1において、10は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。17はトナー担持体（現像スリーフ）であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーフからなる。

【0076】現像スリーフ17にはトナー塗布ローラー16が常時接触していて、そのトナー塗布ローラー近傍のトナーがトナー塗布ローラー面にトナー塗布ローラー内の静電気力により付着保持され、そのトナーが現像スリーフへ搬送され、現像スリーフ面に静電気力により付着保持される。

【0077】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra（μm）を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0078】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相対的に画質が向上する。

【0079】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないのて画質の向上は望めない。

【0080】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコグナTSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さaとして2.5mmの部分を読み取り、この読み取り部分の中心線をX軸、縦座標の方向をY軸、粗さ曲線をY=f（x）で表わした時、次式によって求められる値をミクロメートル（μm）で表わしたものをいう。

【0081】

【数3】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0082】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じて表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、荷電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0083】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍とするように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な覆層効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0084】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける覆層効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる電圧の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0085】トナーTは現像剤収納容器15に貯蔵されており、供給部材16によって現像スリーフ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーフに対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーフ上へのトナー供給と共に、スリーフ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーフへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーフ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているのて、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラジ部材を用いてもよい。尚、これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効であるが、磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0086】現像スリーフ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材は、現像スリーフと一定の間隙を置いて配置される金属プレート、磁性プレート等のボクタープレートである。あるいは、ボクタープレートの代りに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラーやスリーフ

を用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を入れても良い。

【0087】また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性プレートや弾性ローラーの如き弾性体を用いても良い。例えば図1において、弾性プレート18はその上辺部側である基部を現像剤収納容器15側に固定保持され、下辺部側をプレートの弾性に抗して現像スリーフ17の順方向或いは逆方向にたわみ状態にしてスリーフ内面側（逆方向の場合には外面側）を現像スリーフ17表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。このような装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーフ表面と弾動的に接触される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0088】その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーフや弾性プレート上にトナーが融着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に優れ静電帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0089】該弾性体には所望の硬度にトナーを帯電させるのに適した導静電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NRの如きゴム弾性体、ポリエチレンブタジエンの如き合成樹脂弾性体、スチレン、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0090】また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーフ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0091】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、溶融混合させても良い、分散させても良い。例えば、金属微化物、金属粉、セラミック、炭素同素体、ウラスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化銅、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属微化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0092】またさらに、規制部材である現像プレード、供給部材である供給ローラー、ブラジ部材に直流電場及び/または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため現像スリーフ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給/はぎとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることが出来る。

【0093】該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の移動方向の斜圧として、0.1kg/cm

以上、好ましくは0.3～2.5 kg/m、更に好ましくは0.5～1.2 kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1 kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカラーや黒色の原因となる。また当接圧力が25 kg/mを超えると、トナーに大きな圧力がかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー-担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0094】 静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α は、50～500 μ mに設定され、ボクサーブレードとトナー担持体との間隙は、50～400 μ mに設定されることが好ましい。

【0095】 トナー担持体上のトナー層の厚さは、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーのうちの、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の厚さを規制してもよい。

【0096】 一方、トナー担持体には、バイアス電源により静電潜像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界のVPPは100V以上、好ましくは200～300V、更に好ましくは300～2000Vで用いるのが良い。また、fは500～5000Hz、好ましくは1000～3000Hz、更に好ましくは1500～3000Hzで用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するものも好ましい。

【0097】 図1において静電潜像担持体10は、a-Se, CdS, ZnO₂, OPC, a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電潜像担持体10は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0098】 静電潜像担持体10としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0099】 有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0100】 有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光性

へのトナーの融着、外添剤のフイルミネングが起こりにくい。

【0101】 帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電潜像担持体10とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型的方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンブル化、低オゾン発生化のために図1に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0102】 帯電ローラ11は、中心の芯金とその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。帯電ローラ11は、静電潜像担持体10面に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体10の回転に伴い従動回転する。

【0103】 帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500 g/cm²で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は0.5～5 kVPP、交流周波数は50 Hz～5 kHz、直流電圧は±0.2～±1.5 kVであり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は±0.2～±5 kVである。

【0104】 その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0105】 接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に導電性被膜をうけても良い。導電性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）、PVDc（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0106】 クリーニング手段13により、記録材へのトナー残の転写後に、静電潜像担持体10の表面がクリーニングされる。

【0107】 静電潜像担持体10の下部は転写手段19として転写ローラを接触させて配設した。

【0108】 転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。

【0109】 例えば、転写ローラ19の導電性弾性層は、カーボン等の導電性を分散させたポリウレタン、エチレン・プロピレン・ジエチレン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗1.0⁶～1.0¹⁰ Ω ・cm程度の弾性体でつくられている。芯金には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2～±10 kVが好ましい。

【0110】 本発明のトナーは、前述の如く特定のカーボンプラックを用いることでトナー表面の粘着性を最小限としているので、静電潜像担持体上にフイルミネングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少なかったため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体上の転写残トナーをク

リーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された被転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

【0111】 次いで記録材上のトナー画像は加熱加圧定着手段によって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラを基本構成とする熱ローラ方式や、フイルムを介してヒーターにより加熱定着する方式（図2, 3）が挙げられるが、本発明のトナーは定着性と耐オフセット性に優れるので上記の如き加熱加圧定着手段と良好なマッチ

*ノックを示す。

【0112】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0113】 「カーボンプラック」カーボンプラックの着色力指数、塗膜吸着比表面積、粒径、DBP吸油量、重量から得られた不純物量、1H-NMRにおける δ 6.5ppm以上の領域に検出されるピーク面積の割合を表1にまとめる。

【0114】

【表1】

カーボンプラックの特性値

カーボンプラック成分	比重量力	塗膜吸着比表面積 (m ² /g)	粒径 (nm)	DBP吸油量 (cc/100g)	トルエン可溶分 (ppm)	¹ H-NMRにおける δ6.5ppm以上の領域に 検出されるピーク 面積の割合 (%)
<A>	49	28	68	137	140	0.5
	148	300	14	95	200	0.2
<C>	76	56	25	90	0.008	0.1
<D>	120	78	33	115	0.01	0.2
<E>	75	108	23	80	2000	2.1

【0115】 トナーの製造例及び比較製造例 本発明のトナーの製造例並びに比較製造例について述べる。

【0116】 トナーの製造例1

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機械工業社製）を備えた2リットル用4つフロラスコウ中にイオン交換水650gと0.1mol/リットル-Na₃PO₄水溶液※

- ・スチレン
- ・2-エチルヘキシルアクリレート
- ・前記表1のカーボンプラック<A>
- ・ポリエスチル樹脂（ビーク分子重量=5500、T_g=60℃）
- ・負荷電性制御剤（結晶 [1] -1）
- ・ワックス（エスチルワックス、mp=75℃）

上記混合物をアトマイザー（三井金属社製）を用い3時間分散させた後、2-エチルヘキシル（2,4-ジメチルペンタノール）3重量部を添加し重合性単量体組成物を調製した。

【0118】 次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温70℃のN₂雰囲気下で、高速攪拌器の回転数を12000rpmに維持しつつ、15分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌器をブローヤ攪拌羽根に換え50rpmで攪拌しながら同温度で10時間保持して重合を完了した。

【0119】 重合終了後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、乾燥させ、重合体粒子（トナー粒子A）を得た。該トナー粒子Aは、重量平均径が5.5 μ m、個数分布における変動係数が2.4%であり、GPC

※500gを投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加熱せしめた。ここに1.0mol/リットル-CaCl₂水溶液80gを添加し、微かな懸濁液性分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0117】 一方、分散質として

- 82重量部
- 18重量部
- 10重量部
- 4重量部
- 2重量部
- 7重量部

による分子重量分布で重量平均分子重量が1.9万、M_w/M_nが1.9を呈するものであった。

【0120】 上記トナー粒子A100重量部と疎水性シリカ微粉体（BET：200m²/g）2重量部をベンゾニキサーで乾式混合して、トナー（A）を得た。

【0121】 トナーの製造例2

カーボンプラック<A>に代え、カーボンプラック～<D>を各々用い、荷電制御剤を表2に示すものを用いる以外は、前記のトナーの製造例1と同様にしてトナー（B）～（D）を調製した。

【0122】 トナーの比較製造例1

カーボンプラック<A>に代え、比較製造例1においてはカーボンプラック<E>を用いる以外は、前記のトナーの製造例1と同様にしてトナー（E）を調製した。

【0123】 上記で得られた重合体成分（A）～（E）

の諸性状を表2にまとめる。

【0124】尚、トナー中のゲル分は、精秤した1gのトナーをソックスレー抽出装置内の円筒る紙中に入れ、THFを6時間還流させた後の円筒る紙中残分から算出＊

$$\text{トナー中のゲル分(\%)} = \frac{(\text{円筒る紙中残分}) - (\text{計算でのカーボンプラック量})}{(\text{円筒る紙中初期残分}) - (\text{計算でのカーボンプラック量})} \times 100$$

【0126】 ※ ※ 【表2】

	非磁性の電荷制御剤の種類	粒度分布		ゲル分(%)	ゲル分(%) 残存ゲル量(ppm)	TSC割合 分岐比 ($\mu\text{W}/\text{A}$)
		平均径 (μm)	変動係数 (%)			
ゲル-0 製造例1	ゲル粒子A	[I]-1	5.5	24	19	80
製造例2	ゲル粒子B	[I]-2	6.1	26	37	36
ゲル-0 製造例3	ゲル粒子C	[II]-1	7.5	32	16	22
ゲル-0 製造例4	ゲル粒子D	[II]-2	4.9	34	46	41
ゲル比較 製造例1	ゲル粒子E	[I]-1	5.8	38	8	150
						18000
						19.4

＊した。

【0125】

【表4】

【0127】 実施例1～4および比較例1

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。本実施例中では、市販のレーザービームプリンタLBP-PX（キヤノン製）を非磁性成分現像用に改造して用いた。

【0128】 画像形成装置の好ましい一具体例を図1～図3を参照しながら説明する。

【0129】 本実施例では感光体上のネガ（負極性）潜像をネガ（負極性）トナーを用いて現像する反転現像の装置を例にして説明する。

【0130】 図1は本発明に適用するレーザービームプリンタの断面の概略的説明図である。

【0131】 OPC感光体ドラム10（直径24mm）は、矢印の方向に回転し、帯電ローラー11により暗部電位（Vd）が-600Vになる様に均一に帯電される。

次に露光装置14により、画像部に露光が行われ、明部電位（V1）が-150Vの静電潜像が形成される。感光体ドラム10とトナー塗布ローラー16を有するトナー担持体17上の現像剤層を非接触に間隙（300 μ m）を設定し、交流バイアス（f=1800Hz、Vp

p=1400V）、及び、直流バイアス（Vdc=-400V）とをバイアス印加手段Vによりトナー担持体17に印加しながら画像部をネガトナーで現像してトナー像を感光体ドラム上に形成した。得られた該トナー像を転写ローラー19によって記録材上にトナーを転写し、感光体表面上に残ったトナーをクリーナー13によりク

リナー13によって除去した。図2は、感光体ドラム10から分離された記録材Pは加熱定着装置Hにより記録材P上のトナー画像を定着する為に加熱定着処理される。以上の工程を繰り返して画像形成を行っている。この時、加熱定着装置Hの、加熱体21の温度素子21dの表面温度は130℃、加熱体21-1加熱ローラー23間の総圧は0.8k、加圧ローラーとフィアルムのニツプは3mmとし、定着フィアルム22には、記録材との接触面にPTFEに導電性物質を分散させた低抵抗の膜型層を有する厚さ50 μ mの耐熱性がリイミッドフィアルムを使用した。

【0132】 以上の設定条件で、常温常温（25℃、60％RH）及び、低温低温（15℃、10％RH）環境下、6枚（A4サイズ）/分のプリンタ出力速度で、本発明に係るトナー、及び、比較用トナーを供給しながら連続して4,000枚にわたってプリンタ出力試験を行い、得られた画像を下記項目について評価した。また、同時に、用いた画像形成装置とトナーとのマッチングも評価した。

【0133】 【プリンタ出力画像評価】

（1）画像濃度
通常の複写機用普通紙（75g/㎡）に10,000枚プリンタ出力終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「バックス反射濃度計」（バックス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリンタ出力画像に対する相対濃度を測定した。

【0134】

◎：非常に良好（1.40以上）

○：良好（1.35以上、1.40未満）
△：普通（1.00以上、1.35未満）
×：悪い（1.00未満）

【0135】（2）ドット再現性
図4に示す模様をプリンタ出力し、そのドット再現性を評価した。

【0136】

◎：非常に良好（欠損2個以下/100個）
○：良好（欠損3～5個/100個）
△：普通（欠損6～10個/100個）
×：悪い（欠損11個以上/100個）

【0137】（3）画像カブリ

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリンタ出力画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、画像カブリを評価した。

【0138】

◎：非常に良好（1.5%未満）
○：良好（1.5%以上、2.5%未満）
△：普通（2.5%以上、4.0%未満）
×：悪い（4.0%以上）

【0139】 【画像形成装置マッチング評価】

（1）現像スリープとのマッチング
プリンタ出力試験終了後、現像スリープ表面への残留トナーの固着の様子とプリンタ出力画像への影響を目視で評価した。

【0140】

◎：非常に良好（未発生）
○：良好（殆ど発生せず）
△：普通（固着があるが、画像への影響が少な

い）
×：悪い（固着が多く、画像ムラを生じる）

【0141】（2）感光ドラムとのマッチング
＊

トナーNo.	常温常温			低温低温		
	画像濃度	ドット再現性	カブリ	画像濃度	ドット再現性	カブリ
実施例1	(A)	◎	◎	◎	◎	△
実施例2	(B)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	(C)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	(D)	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	(E)	○	○	△	○	△

【0150】

【表4】

＊感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリンタ出力画像への影響を目視で評価した。

【0142】

◎：非常に良好（未発生）
○：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）
△：普通（固着や傷があるが、画像への影響が少な

ない）

×：悪い（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

【0143】（3）定着装置とのマッチング
定着ローラー表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

【0144】（1）表面性

プリンタ出力試験終了後の定着フィアルム表面の傷や割れの発生の様子を目視で評価した。

【0145】

◎：非常に良好（未発生）
○：良好（殆ど発生せず）
△：普通（傷や割れがあるが、画像への影響が少な

い）
×：悪い（顕著）

【0146】（2）残留現像剤の固着状況

プリンタ出力試験終了後の定着フィアルムや定着ローラー表面の残留現像剤の固着状況を目視で評価した。

【0147】

◎：非常に良好（未発生）
○：良好（殆ど発生せず）
△：普通（固着があるが、画像への影響が少な

い）
×：悪い（顕著）

【0148】 以上の結果を表3、4にまとめた。

【0149】

【表3】

普通状態				低温状態			
トナー No.	感光ドラム	定置装置		現像スリーフ	感光ドラム	定置装置	
		表面性	残留現像粉の回復状況			表面性	受容現像粉の回復状況
実施例1	○	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例2	○	◎	◎	○	○	○	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	△	△	○	○	△	○	○

【0151】

【発明の効果】 以上のように本発明の静電荷電像現像用データは、電子写真特性に優れ、高精細な画像を与え、現像剤保持部材、感光性、定着器等への汚染も少ないものである。しかも、安全性の面においても優れたものである。また、本発明の画像形成方法により高品位で解像性に優れた画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

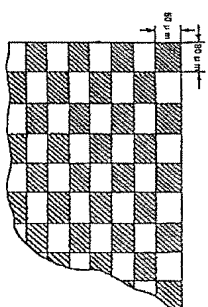
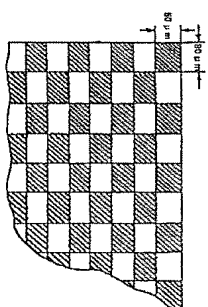
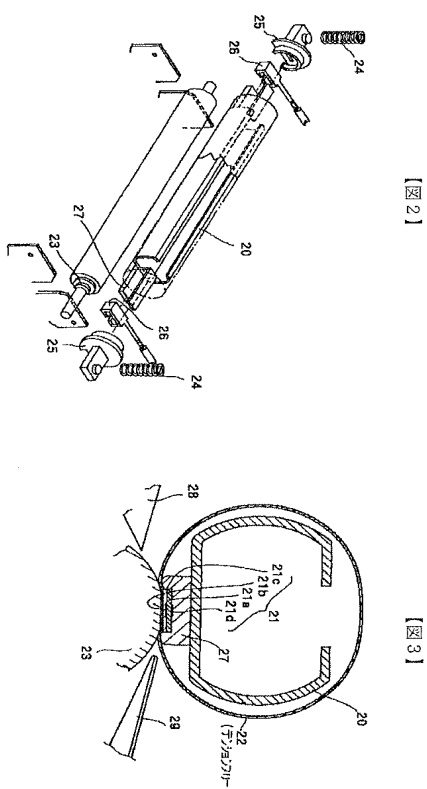
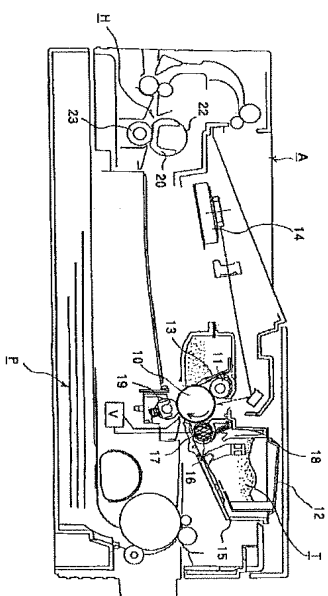
【図2】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図3】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフイルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図4】トナーの現像特性をチェツクする為のチェツク一横様の説明図である。

【符号の説明】

- | | | | |
|----|-----------------|----|--------------|
| 10 | 静電潜像担持体(感光体ドラム) | 27 | 断電部材 |
| 11 | 帯電品(帯電ロール) | 30 | 入口ガイド |
| 12 | カートリッジ | 29 | 出口ガイド(分離ガイド) |
| 13 | クリーニング手段 | | |



フロントページの続き

史密 半田 發明者 (72)

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 發明者 綾木 保和

〒100-0001 東京都千代田区千代田1-1-1
三井物産株式会社